

解説

シリコン MBE 成長中の光電子分光強度振動

遠田 義晴*, 高桑 雄二**, 宮本 信雄***

*東北大学電気通信研究所, **東北大学科学計測研究所, ***東北学院大学工学部

Photoelectron Intensity Oscillation during Silicon MBE Growth

Yoshiharu ENTA*, Yuji TAKAKUWA** and Nobuo MIYAMOTO***

*Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

**Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University

***Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

With the demand of fabrication of high-density integrated circuits, it has become very important to monitor or to control semiconductor crystal growth in situ with atomic precision. In this respect, ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) is highly sensitive to surface structures and is non-destructive. Therefore it has high potentiality as a growth monitoring tool. Recently, in-situ UPS measurements during silicon epitaxial growth were performed with synchrotron radiation, and the results demonstrated the capability of UPS for investigating surface reactions during growth. Moreover, it was found that the UPS intensity of surface states oscillates during growth. In this article, the origin of the UPS oscillation, which includes comparisons with RHEED oscillation and numerical simulations, is described in detail.

1. はじめに

半導体材料電子デバイスにおける薄膜結晶成長の微細化技術はめざましい進歩を遂げ、最終目標である原子サイズオーダーの精度に近づきつつある。同時に今後の技術的指針となる成長の素過程も様々な成長表面で明らかにされつつある。しかし成長が微細になるほど膜厚の制御や膜質の評価は既存の測定技術で対応しきれず、新たな評価手段の技術開発が必要となっている。近年よく用いられている手段が、分子線エピタキシャル (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 成長中に『その場』で表面をモニターし成長反応素過程を調べる方法である。表面を観測するプローブ信号強度の周期的な変化から単原子層精度の成長速度測定を行った結果も、幾つかの異なるプローブを用いた実験方法で報告されている。半導体 MBE 成長中の成長速度測定でよく知られた研究は反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) を用いた方法である。RHEED は成長表面近傍の空間を広く取れることから MBE 成長中の観察が容易で、しかもその鏡面反射線強度が成長速度を反映して MBE 成長中に振動することが 20 年近く前に見出された¹⁾。Si(100) 表面上へのホモエピタキシャル成長中では振動の 1 周期は 1 原子層ないしは

2 原子層の成長に対応することが明らかとなっている^{2,3)}。同様の成長速度測定法として可視光を用いた反射率差分分光法 (Reflectance-Difference Spectroscopy: RDS) による研究も最近報告されるようになった⁴⁾。これら方法は単なる成長速度測定だけでなく、成長反応素過程の研究手段としても有力である。

著者らはこれまで (真空) 紫外光電子分光法 ((Vacuum) Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) を用いて半導体成長酸化反応素過程の研究を行っている。UPS 法は、物性を決定する価電子帯電子状態を直接的に測定できる、表面数層の高い表面感度を持つ、測定が超高真空下で非破壊的に行われる等の理由により、固体表面の電子状態や原子構造を調べる上で非常に有効でよく使われている実験方法である。しかし UPS 法は一般的に試料表面を同一あるいは別の装置で作成後 UPS 測定を行ういわば『静的な表面』を測定の対象とし、試料表面の作成の最中あるいは試料結晶成長最中の『動的な表面』は扱われてこなかった。その理由は UPS 測定中に利用できる試料表面近傍の空間が一般に小さいこと、測定が超高真空下で行なわれる必要があり測定と同時に試料を成長させることが難しいためなどと考えられる。結晶成長中の動的な表面を

* 東北大学電気通信研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL/FAX 022-217-5484 e-mail enta@riec.tohoku.ac.jp

調べその成長機構を解明することは、特に半導体デバイスに関し微細化・高性能化を進める上で、今日最も重要な課題の一つである。数年前、著者らは独自に開発した UPS システム装置を用い、シリコンホモエピタキシャル成長中のリアルタイム UPS というこれまでになかった新しい実験を試みた。その結果、Si(100)基板上にジシラン (Si_2H_6) を用いた気相 MBE (Gas-Source MBE: GSMBE) 成長中に特定のエネルギーの光電子強度が成長時間とともに周期的に振動することを見出した⁵⁾。これまで仕事関数の変化によって GaAs 薄膜成長時の 2 次電子が振動する報告はあったが⁶⁾、表面準位強度が振動する報告は初めてである。この光電子強度振動 (以後 UPS 振動と呼ぶ) の周期は成長中の基板温度やガス圧によって系統的に変化することから、シリコンの成長速度に対応するものと考えられた。これが事実だとすれば、シリコン成長量をその場で非破壊的にしかも高精度で測定することができ、RHEED 振動法や RDS 法と同様に UPS 振動法がシリコンデバイスプロセスの微細化・高性能化を進める上で有効な測定評価技術になり得る。そのためには UPS 振動がどのような表面反応によって生ずるのか、振動の周期は何に対応するのか等、UPS 振動の起源を解明することが不可欠である。ここ数年にわたる研究によって UPS 振動の起源が次第に明らかとなり⁷⁻¹⁰⁾、加えてリアルタイム UPS 法によりシリコン GSMBE 成長の反応素過程に関する重要な知見が得られるようになってきた。反応素過程に関しては他で詳しく報告されているので^{11,12)}、以下では UPS 振動の起源解明に絞って紹介したい。

2. UPS 振動の発現とその起源

2.1 シリコン MBE 成長中の UPS 振動発現

固体表面では一般にバルクとは異なる原子配列をとり、Si(100)表面の典型的構造は隣り合うシリコン原子が対となる 2×1 ダイマー構造である。この表面ではシリコン原子 1 個あたり 1 本のダングリングボンド (Dangling Bond: DB) が生じ、これに由来する表面準位がバンドギャップ中のフェルミ準位下 0.7 eV 付近に現れる¹³⁾。その UPS スペクトルを図 1 実線で示す。この基板上にジシランにより GSMBE 成長させると、図 1 点で示したように表面準位強度が減少する。これはジシランガスから解離した水素原子が DB を終端しギャップ中の表面準位密度を減少させるためである。強度の減少量すなわち表面水素量は成長基板温度とジシランガス圧に依存する。この表面準位に光電子検出エネルギーを固定しその強度変化を測定した結果が図 2 および図 3 である。ジシランガス導入と同時に水素吸着のため光電子強度が減少しているが、注目すべきはその後強度に周期的な振動が見られることである。しかもこの振動の周期はガス圧の減少とともに長く、また基板温度に対しては 500°C 付近で最短となる系統的变化を示している。このことからこの周期はシリコンの成長速度に

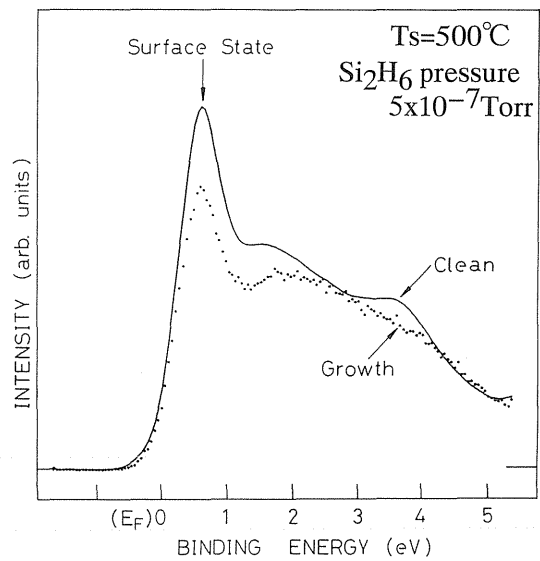


Figure 1. UPS spectra of a Si(100) clean surface (solid line) and a Si_2H_6 GSMBE-growing Si(100) surface (dots) at 500°C. The Si_2H_6 pressure is 5×10^{-7} Torr and the photon energy is 22 eV.

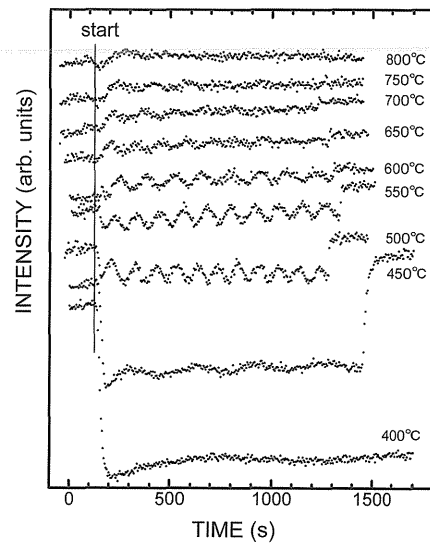


Figure 2. Time evolutions of UPS intensities during GSMBE growth on a Si(100) 2×1 clean surface at various growth temperatures at a Si_2H_6 pressure of 5×10^{-7} Torr. The photoelectron energy is indicated by an arrow in the UPS spectra in Fig. 1. Linearly polarized synchrotron radiation, whose energy was set at 23.3 eV, was used for exciting the photoelectrons.

対応すると考えられた。図 2 および図 3 の UPS 振動は KEK-PF, BL-11D で測定されたものであり (以下の実験データは全てこのビームラインで測定された)、その時の測定条件は 23.3 eV の直線偏光した放射光を用い入射角は 45° 、光電子検出角はほぼ表面垂直方向の角度分解型の測定である。ただし後に分かるように検出角は厳密に垂直ではなく、この角度が UPS 振動を発現させる上で重要な要素となる。

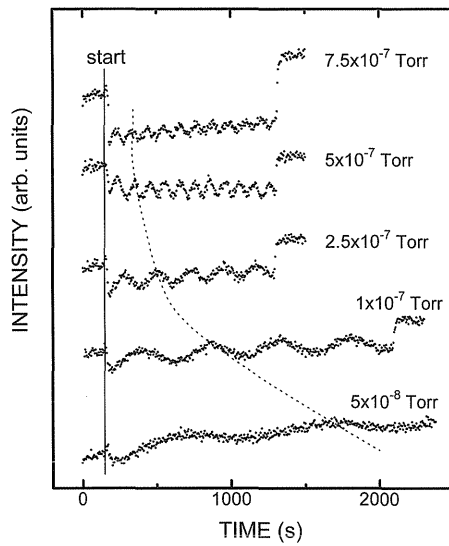


Figure 3. Time evolutions of UPS intensities during GSMBE growth on a Si(100) 2×1 clean surface at various Si_2H_6 pressures at a temperature of 500°C . The other conditions are the same as in Fig. 2.

UPS 振動の起源として以下のように幾つかの可能性が挙げられる。

- ① シリコンの単原子層成長にともなう表面荒さの周期的変化。
- ② シシランガスから分解し DB を終端した表面水素量の周期的変化。
- ③ シリコンの単原子層成長による 2 つの表面再配列構造 2×1 と 1×2 の交互の出現。

①はよく知られている RHEED 振動や RDS 振動の起源でもある。②は①の表面荒さの変化にともなう生ずる可能性があり、図 1 で示したように UPS 振動が生じた表面準位強度は水素量に大きく左右される。③は Si(100) 表面特有の現象で、単原子層成長によりダイマー構造が 90° 回転するために生ずる。

表面水素の影響を調べるために水素原子が発生しない固体シリコンソースによる MBE 成長中の光電子強度の測定結果を図 4 に示す。成長開始直後では、シシラン GSMBE 中に見られた強度の減少とは逆に、固体ソース MBE (Solid-Source MBE: SSMBE) では強度が増大している。そしてその後、GSMBE と同様に明瞭な振動が現れている。このことから上に挙げた可能性のうち②の表面水素の関与は否定することができる。SSMBE 成長開始直後の強度増大の理由は後で説明される。

2.2 表面再配列構造と UPS 振動の位相^{7,8)}

Si(100) 表面は結晶構造上必然的に表面ステップを境にシリコンダイマーの向きが 90° 回転する。表面ステップが一方に並んでいる表面を考えたとき、シリコンダイマーは 2 回対称性を持つので表面ステップ 1 つおきに同じ

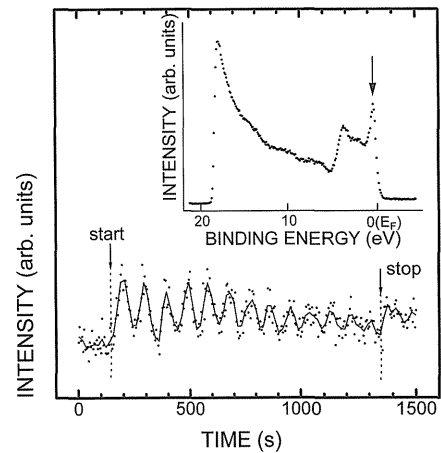


Figure 4. Time evolution of a UPS intensity during SSMBE growth on a Si(100) 2×1 clean surface at a temperature of 450°C . The other conditions are the same as in Fig. 2.

テラスが現れることになる。それぞれのテラスの表面再配列を 2×1 と 1×2 と標記すれば、完全な 2 次元層状成長を考えたとき図 5 下のように同じテラスでは 2×1 と 1×2 構造が交互に現れることになる。通常の清浄表面では 2×1 と 1×2 は表面ステップを境に混在するが、 (100) 面から 4° off 以上の基板の使用¹⁴⁾ や逆に 0.5° off 以下の基板を用いた表面平坦処理^{2,3)}、あるいは表面水平方向のストレス印加¹⁵⁻¹⁷⁾により、一方の表面再配列がかなり抑制され単領域化されたシングルドメイン表面を作成することができる。しかし完全な単領域化は難しく、一般には 1 割程度の混在は避けられない。

2×1 が優勢な表面 (A 表面) と 1×2 が優勢な表面 (B 表面) のそれぞれの表面から成長を開始した場合の UPS 振動を図 6 に示す。用いたシリコン基板は Si(100) 面から 0.2° off である。この基板から短冊状に切り出した試料を超高真空中で直接通電によって加熱し、 1000°C を数十分ほど保つことにより表面は単領域化される。通電加熱時の直流電流を表面ステップに対し下降方向にした場合 A 表面が、上昇方向にした場合 B 表面がそれぞれ作成される^{18,19)}。図 6 の結果は明瞭で、A, B それぞれの表面での振動周期は同一成長条件で一致するが、振動の位相は互いに完全に反転する。この結果は、UPS 振動の原因がシリコン単原子層成長による表面再配列 2×1 と 1×2 の周期的な入れ代わりによるものであることを明快に示している。すなわち、以下のようなモデルである。Si(100) 表面上のシリコン成長が表面ステップの移動がない完全な 2 次元層状成長で進行しているならば、上で述べたように 2×1 表面上に 1 原子層結晶が成長すると必然的に 1×2 表面になり、一方 1×2 表面上に 1 原子層成長すると 2×1 表面になる。そこで 1×2 表面に比べ 2×1 表面の光電子強度が弱いとする。すると 2×1 表面を成長開始表面とする UPS 振動は強度増加で始まり、 1×2 表面を成長開始表

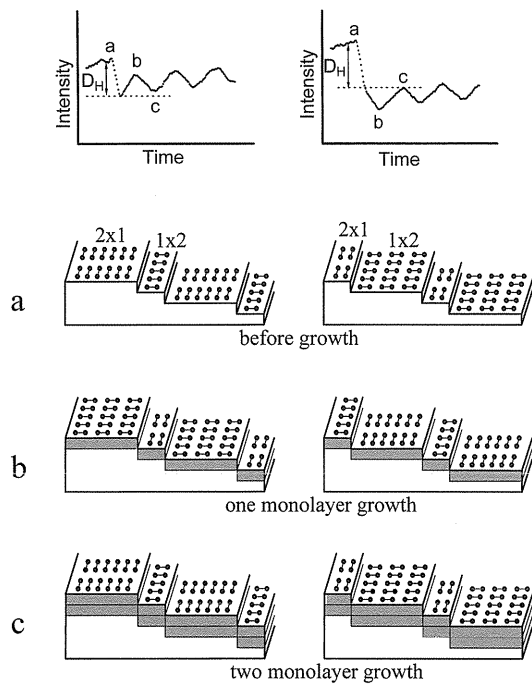


Figure 5. Two types of UPS oscillations: one that starts from the 2×1 dominant surface (left) and the other that starts from the 1×2 dominant surface (right). The points a, b, and c correspond to the surface before growth, after 1 ML growth, and after 2 ML growth, respectively. The drops (D_H) are due to a termination of dangling bonds with hydrogen.

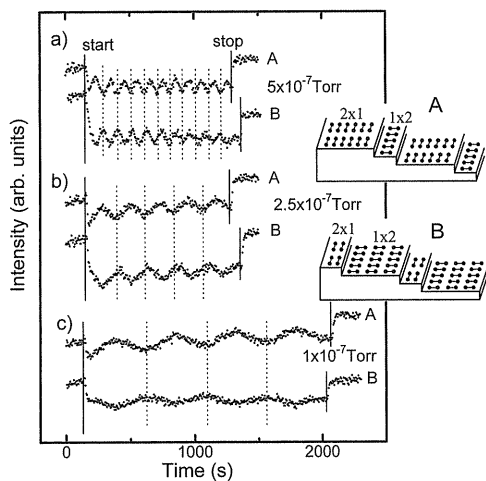


Figure 6. Time evolutions of UPS intensities during GSMBE growth at a temperature of 500°C and at a Si_2H_6 pressure of (a) 5×10^{-7} Torr, (b) 2.5×10^{-7} Torr, and (c) 1×10^{-7} Torr. Symbols A and B stand for a 2×1 dominant and a 1×2 dominant surfaces at the beginning of the growth.

面とする UPS 振動は強度減少で始まる。そしてどちらも 2 原子層成長を 1 周期とする振動が生ずる。実際には前に述べたように水素による強度減少分があるが、これは短時間で飽和するので一定の強度が成長中のみ差し引かれた図

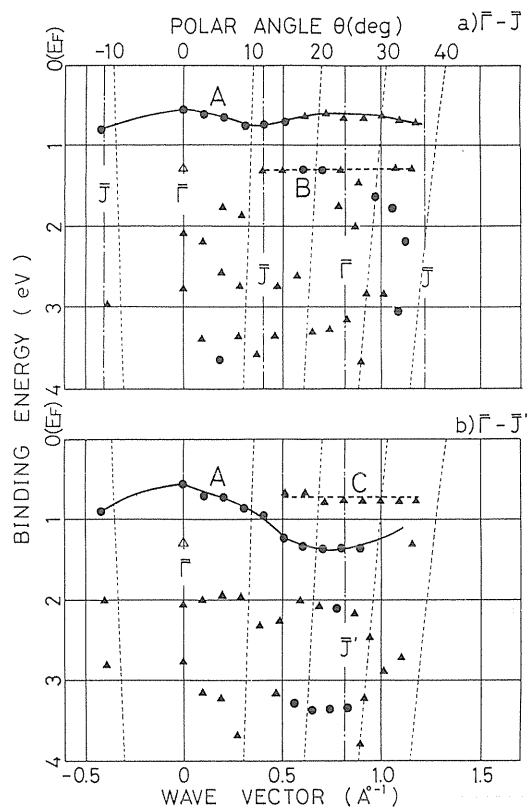


Figure 7. Band dispersions for a Si(100) 2×1 clean surface. Circles stand for strong or clear bands and triangles stand for weak or ambiguous bands.

5 上のような強度変化になる。

先に図 4 で示した UPS 振動は、成長開始直後に強度が増加していた。その理由は、図 4 の成長開始表面は 2×1 が優勢な A 表面であり、さらに水素原子による DB の終端が無い SSMBE 成長によるためである。したがって SSMBE 成長の UPS 振動も図 5 のモデルと矛盾しない結果である。

2.3 2×1 表面と 1×2 表面の UPS 強度差の起源⁹⁾

UPS 振動の起源はシリコン単原子層状成長による 2×1 表面と 1×2 表面の入れ代わりであるとした上記モデルでは、 1×2 表面に比べ 2×1 表面の光電子強度が弱いと仮定した。では何故 2×1 表面と 1×2 表面で UPS 強度に違いが生じるのか、という疑問が残る。まず考えられる理由は、励起光として直線偏光を用いているので光電子励起確率の偏光依存性である^{20,21)}。偏光ベクトルは、 2×1 表面ではシリコンダイマーに平行に、 1×2 表面では垂直に向いている。この違いによって同じ波数とエネルギーを持った表面準位電子でも、異なる確率で励起される可能性がある。もう一つ考えられる理由は、表面準位のエネルギーバンド分散による影響である。図 1 で示した DB 準位は、最大で $0.6 \sim 0.8$ eV 分散し、分散の大きさは波数ベクトルの方向で異なること²²⁾が知られている (図 7 参照²³⁾)。光電

子検出角が表面垂直であれば 2×1 表面と 1×2 表面のスペクトルは違いがなく分散の異方性は現れない。しかし僅かでも傾いているとそれぞれの表面では異なる波数ベクトルを持つ表面準位を検出することになり、その結果それぞれの表面のUPSスペクトルは分散の異方性を反映して異なった形状になる。実験における光電子検出角はほぼ表面垂直でありこれが厳密であれば分散の異方性による光電子強度の違いは生じないが、角度が数度ずれていれば光電子強度に違いが生じて不思議ではない。この点を明らかにするため 2×1 、 1×2 両清浄表面のUPSスペクトル強度を偏光依存性、角度依存性の観点から詳細に調べた結果を次に示す。

図8は様々な光電子検出角で測定されたSi(100)清浄表面の角度分解UPSスペクトルである。波数は表面ブリルアンゾーンに対し、 2×1 表面では $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} 方向(2倍周期方向)、 1×2 表面では $\bar{\Gamma}$ - \bar{J}' 方向(1倍周期方向)に走査されている。励起光はこれまでと同じ23.3 eVの直線偏光で、 2×1 表面と 1×2 表面は通電加熱の電流方向を制御することにより作成している。光電子検出角が表面垂直の $\theta=0^\circ$ で両表面のスペクトルは完全に一致しており、この方向での偏光依存性による強度差は全く生じないことが分かる。しかし θ が数度変化しただけで結合エネルギーが0.5 eV~2 eVと3.5 eV~4.5 eVの範囲に差異が生じている。この差異は偏光依存性というよりは表面準位のエネルギー分散によるものである。何故なら $\bar{\Gamma}$ - \bar{J} 方向と $\bar{\Gamma}$ - \bar{J}' 方向とでは分散の振る舞いが大きく異なるからである。

これまで示したUPS振動は光電子検出角が表面垂直であると考えていた。しかし厳密な角度分解測定では $\theta=0^\circ$ で 2×1 表面と 1×2 表面のUPS強度に差はなく、偏光依

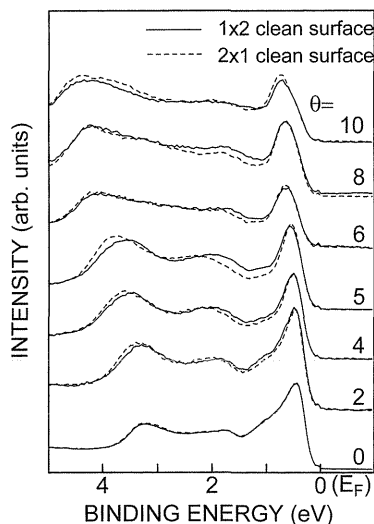


Figure 8. Angle-resolved UPS spectra of single-domain Si(100) clean surfaces. The two surfaces are prepared by switching a polarity of an applied dc current across a wafer during annealing with fixed azimuth.

存性は現れなかった。一方、表面垂直から僅かに変化させた場合は両スペクトルに違いが現れた。もしこれまで示したUPS振動の発現条件が厳密には $\theta=0^\circ$ ではなく、そしてUPS振動が図8に示した表面準位のエネルギー分散を起源とするならば、UPS振動はDB準位位置だけではなく他のエネルギー位置でも現れるはずである。さらには 2×1 表面と 1×2 表面の差分スペクトルがUPS振動の振幅の結合エネルギー依存性に一致するはずである。これを確かめるために広範囲にわたる光電子エネルギーで検出されたGSMBE中の光電子強度を図9に示す。振動はDB準位付近以外でも現れているのがわかる。しかもf~hの間でみられる振動は、l~pの間でみられる振動に対し位相が完全に反転している。図8の様々な角度で測定した、 2×1 表面と 1×2 表面の差分スペクトルと図9で得られたUPS振動の振幅の変化を比較すると、図10で示した通り $\theta=5^\circ$ の差分スペクトルと振幅の変化がかなり良く一致することが分かる。この結果から 2×1 表面と 1×2 表面のUPSスペクトルの強度差は表面準位のエネルギー分散によるものであることが明らかになったと言える。これまで示したUPS振動は厳密には表面垂直射出の光電子によるものではなく、実験装置の角度精度の誤差から 5° 程傾いた方位からのものであったと考えられる。

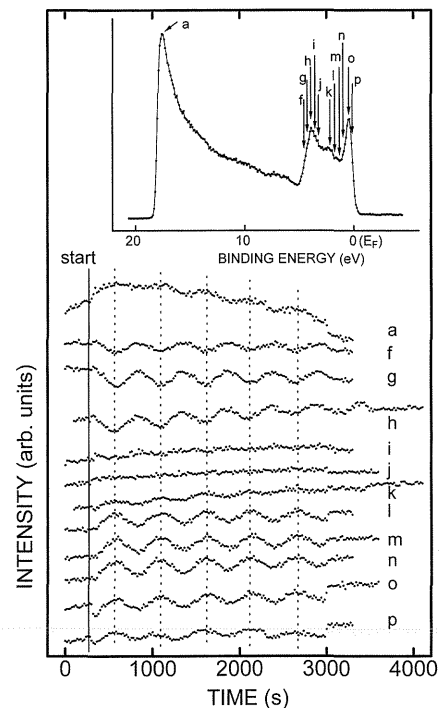


Figure 9. Time evolutions of UPS intensities taken at various binding energies during GSMBE growth on Si(100) at a Si_2H_6 pressure of 1×10^{-7} Torr with a substrate temperature of 500°C . The binding energies are (a) 18.8 eV, (f) 4.5 eV, (g) 4.2 eV, (h) 3.9 eV, (i) 3.6 eV, (j) 3.3 eV, (k) 2.2 eV, (l) 1.7 eV, (m) 1.3 eV, (n) 0.9 eV, (o) 0.5 eV, (p) 0.2 eV below the Fermi level (E_F) as shown by arrows in the inset.

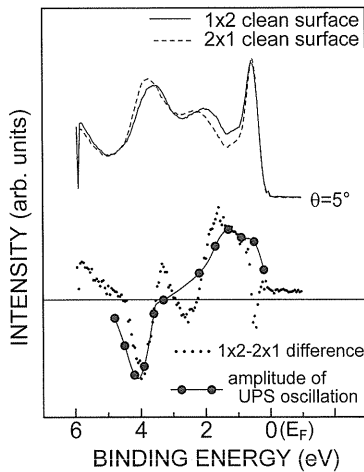


Figure 10. (a) Angle-resolved UPS spectra of Si(100) clean surfaces at a polar angle of 5° . (b) A comparison between the energy dependence of UPS-oscillation amplitude (solid circles) derived from Fig. 9 and the difference spectra (dots) in (a).

図10を見て分かるようにUPS振動の振幅が最大となるのはDB準位位置ではなく、結合エネルギーが約1.3 eVのエネルギー位置である。このエネルギーでは水素終端による強度の減少はほとんどなく、SSMBE成長中と同様な強度変化を示している。もちろん測定時の光電子検出角を変えれば異なった振幅変化を示すであろうが、少なくともこの場合はUPS振動を生じさせている準位は0.7 eV付近に存在するDB準位ではなさそうである。Si(100)面の表面準位は0.7 eVのDB準位以外に1.1~1.3 eV付近にも存在することが幾つかの研究者によって指摘されている²⁴⁻²⁶⁾。この準位(図7のB)はバクルドダイマー(Buckled Dimer)の $c(4 \times 2)$ 構造によるバンドの折り返しによって生ずるもので、やはりDBに由来する準位と考えられている。エネルギー的にUPS振動の振幅最大位置と合致しているため、これがUPS振動を引き起こしていた準位である可能性が高いと考えている。しかしDBに由来する準位であるならば水素終端によって強度が減少するはずで、この点では矛盾する。詳細は現在までのところまだ解明されておらず、Si(100)表面準位の理論的解析が必要である。

GSMBE成長中のUPS振動は、図9で分かるように4 eV付近やさらに僅かではあるが2次電子のカットオフ位置でも生じている。一般に深い準位はバルク準位と重なるため表面準位の同定が難しい。そのため2 eVより深い結合エネルギー領域で明確な清浄表面の表面準位は報告されていない。UPS振動によって得られた結果は4 eV付近に新たな表面準位が存在していることを示唆している。一方カットオフでの振動は、仕事関数の変化が原因であると考えている。成長はシリコンの単一原子なのでGaAs成長のような明らかな仕事関数の変化⁶⁾は期待できない。しかし、同じ物質でも面指数により仕事関数が変わるように、

A表面とB表面では表面ステップ構造が異なるのでステップ構造の違いを反映して仕事関数が僅かに変化する可能性がある。以上述べてきたように価電子帯に現れたUPS振動は表面準位の分散異方性により良く説明されることが分かる。逆に考えれば、UPS振動の挙動から表面電子状態に関する新たな知見が得られると期待される。

3. RHEED振動との比較¹⁰⁾

これまでの実験の結論は、Si(100)上のシリコンMBE成長中に観測されるUPS振動は表面再配列が 2×1 と 1×2 を交互に入れ代わるため生ずる、ということである。したがって振動の1周期は2原子層の成長に対応するはずである。この点をより明確にするには、成長速度を別の実験方法で較正することが必要である。単原子層の精度で成長速度を測定できる手段として発現機構が明確なRHEED振動が最も良く適している。そこで同じシリコン成長条件下でRHEED振動測定を行い、UPS振動の周期と比較した結果を次に示す。

図11はSi(100)表面の 2×1 , 1×2 逆格子と[010]方位入射時のRHEED回折パターン模式図である。表面再配列の交代という観点から、RHEED振動の測定は鏡面反射点(C)以外に 1×2 表面と 2×1 表面からの1/2次ラウエ回折点(それぞれAとB)でも行なわれている。図12はその結果でジシランGSMBE成長中のRHEED強度である。全てのガス圧でA, Bそれぞれの強度振動は同一周期で位相が反転している。このことからRHEED観察中に成長中によって 2×1 と 1×2 の交代が生じており、この振動の1周期は2原子層成長に対応していることが分かる。一方Cでの強度振動はその周期がAおよびBの半分である。これはCの振動は2次元島成長による表面粗さの周期的変化によって生じ、その1周期は1原子層成長に対応するためである。さらにCの振動はかなり非対称的な形状をしている。振動の非対称性は、[110]方位入射では観測された例があるが^{3,27,28)}、[010]方位ではこれま

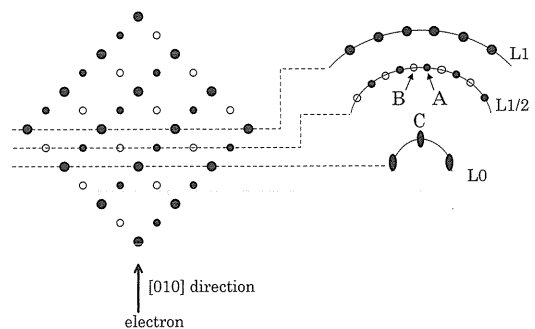


Figure 11. Reciprocal lattice of a double-domain Si(100) 2×1 surface (left) and corresponding RHEED patterns taken in the [010] azimuth (right). The solid circles (A), the open circles (B), and the ellipse (C) denote the 1×2 , the 2×1 , and the specular-beam spots, respectively.

で報告されていない。非対称の原因は明確ではないが、以下のような可能性が考えられる。一般に結晶成長中には表面に付着した原子が熱エネルギー等により表面上を動き回る表面マイグレーションが生ずる。表面マイグレーションの大きさは成長が2次元島状になるかステップフローかあるいは3次元状になるかを大きく左右する。Si(100)表面の場合、表面マイグレーションはダイマー列方向(図6の2×1表面の水平方向)に対して大きくダイマー列に垂直な方向では五分の一以下になる^{29,30}。したがって2×1表面上への成長はステップフローになり易く、2次元島成長による強度振動は生じにくくなる。それに比べ1×2表面上への成長は2次元島成長になり易く、大きな振動が生ずると考えられる。これまで報告されなかったこのような非対称性が観測された理由は図12の実験が極めて緩やかな成長速度で行われたためと推察している。

同一成長条件下でのRHEED振動の周期とUPS振動の周期を幾つかのジシランガス圧で比較した結果を図13に示す。全てのガス圧で両者はほぼ一致している。この結果はUPS振動が2×1表面と1×2表面の交代によって生じ、その1周期は2原子層成長に対応していること示す明確な証拠である。厳密に一致していない理由はガス圧校正の不完全さであると考えている。なぜならRHEED振動におけるガス圧を0.8倍すると両者は全てのガス圧で完全に一致するからである。

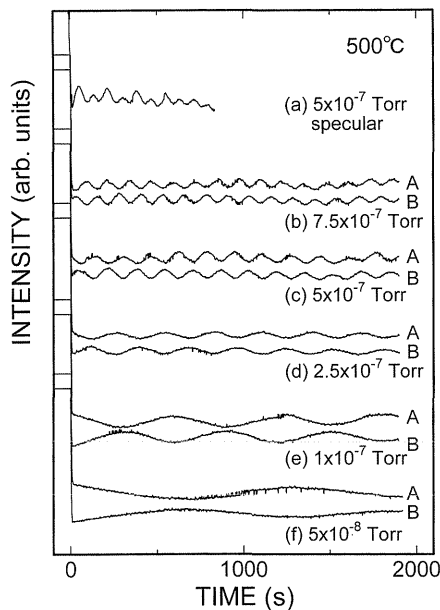


Figure 12. RHEED oscillations at the specular-beam spot of C and the half-order spot of A or B in Fig. 11 during GSMBE on Si(100). The substrate temperature is fixed at 500°C with the Si₂H₆ pressure varied from 7.5×10^{-7} to 5×10^{-8} Torr.

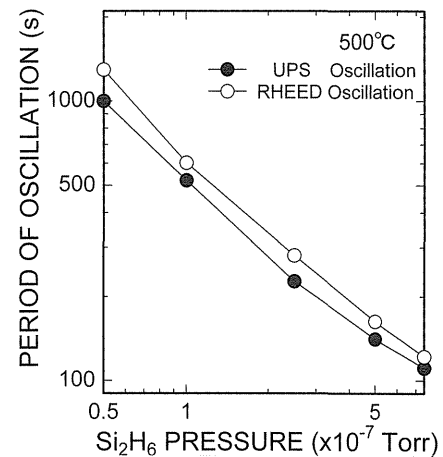


Figure 13. Logarithmic plot of periods of UPS oscillations (solid circles) and of RHEED oscillation (open circles) as a function of Si₂H₆ pressure at a substrate temperature of 500°C.

4. モンテカルロシミュレーションによるUPS振動の再現

これまで述べてきたようにUPS振動の起源は単原子層成長によるSi(100)の2×1表面と1×2表面の交代にある。しかし実際の結晶成長で生じる表面反応は、表面原子のマイグレーション効果、2次元核成長、3次元成長、ステップフロー成長など多彩であり、図5の成長モデルのような、表面ステップ位置が固定されたまま2×1と1×2が理想的に交代する層状成長が現実起こり得るかは疑問である。そこでどのような成長素過程や成長条件があれば上で示した起源に基づきUPS振動が可能なかを検証する必要がある。これまでSi(100)上のシリコン成長のモンテカルロ法による数値シミュレーションは幾つか報告されているが³¹⁻³⁶、それらは表面マイグレーションの異方性や表面粗さに関するもので、2×1表面と1×2表面の交代という観点では研究されていない。そこでモンテカルロシミュレーションによるUPS振動の再現を試みた。計算モデルはUPS振動の定性的な再現という目的のため、以下のような極めて単純なソリッドオンソリッドモデルである(図14参照)。

- ① 100×100のセルを用意し、任意の表面オフアングル(off angle)で1×2と2×1のドメイン比率が4:1になるようにそれぞれのセルに原子を積み上げる。
- ② このセルの上にランダムに原子を落とす。
- ③ すべてのセルの最上層原子に対し最近接のセルへの拡散を行う。ただしどの最近接セルに移るかはランダムで、また最近接セルの状態により拡散できる確立 P は、

$$P \propto e^{-n/T}$$

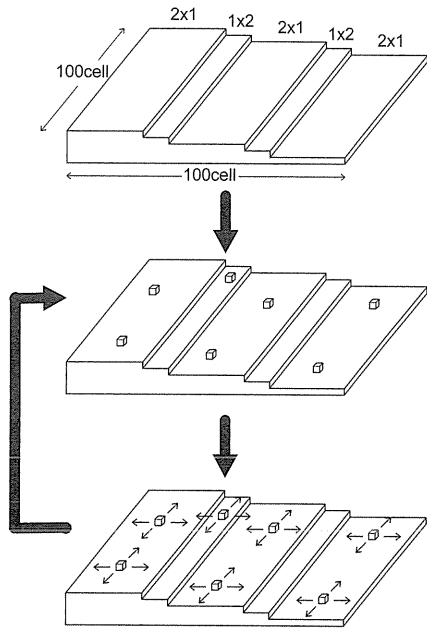


Figure 14. A flow chart of the Monte Carlo simulation for a silicon-MBE growth on Si(100).

とする。ここで n は最近接セル (同一平面状の4つの隣り合うセル) に存在する原子の数, T はパラメータで基板温度と活性化エネルギーの比と見なすことができる。

④ ②と③を繰り返す。

この単純化されたモデルは、表面マイグレーションの異方性や表面ステップ近傍での特別なポテンシャルの効果³⁷⁾を含んでいない。

UPS 強度は 1×2 のセル数に比例するとして、UPS 成長中の強度変化を計算した。図15は $T=1$, off angle = 0.4° の結果である。図中 rate とは②で落とす原子の数であり、成長速度に対応する。図を見て分かるように振動が明確に現れており、rate が50~200では30原子層以上も振動が持続している。一方、セルの段差の数をプロットしたのが図16である。これは原子レベルでの表面粗さに対応したものの、すなわち鏡面反射点の RHEED 強度に対応したものと考えることができる。図15に比べ、強度のばらつきが大きく振動が生ずる成長条件も狭い範囲に限られている。RHEED 強度を計算で用いた単純なセルの段差に結び付けることは厳密ではないが、この結果は UPS 振動がより明瞭な振動を得やすいことを示唆している。

図17, 18に示した UPS 振動シミュレーション結果は、得られた振動を特徴付けるため振動の包絡線を図17上で示した関数でフィッティングし初期振幅と寿命を求め、それらを rate に対してプロットしたものである。成長速度に対する寿命から振動は特定の成長速度で長時間持続することが分かる。基本的には振動は2次元島成長した場合明瞭に生ずる。したがって成長速度が大きすぎるとあまり拡

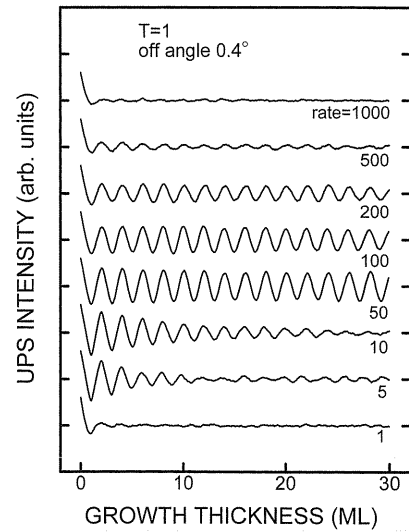


Figure 15. Representative UPS oscillations simulated by the Monte Carlo technique.

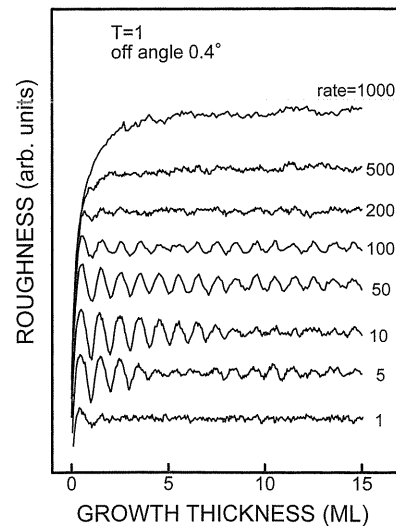


Figure 16. Representative RHEED oscillations simulated by the Monte Carlo technique.

散せず多くの原子が落ちてくるので、2次元島成長よりも早く3次元成長してしまい、振動は急激に減衰する。逆に成長速度が小さすぎると拡散が大きくステップフロー成長してしまい、図5のような 2×1 と 1×2 の入れ代わりが起こらなくなってしまふ。図17で寿命のピーク位置は T が大きくなるにつれて rate の大きいほうにシフトしている。これは高温になると拡散が大きくなり、相対的に2次元島成長の条件が rate の大きいほうにシフトするからである。off angle を変えた結果 (図18) も同様で、off angle が大きくなるにつれて寿命のピーク位置は rate の大きいほうにシフトし、また振動の減衰も大きい。以上のように、UPS 振動は簡単な拡散モデルで再現でき、また適当な成長条件を満たせば30原子層以上に及び振動を持続

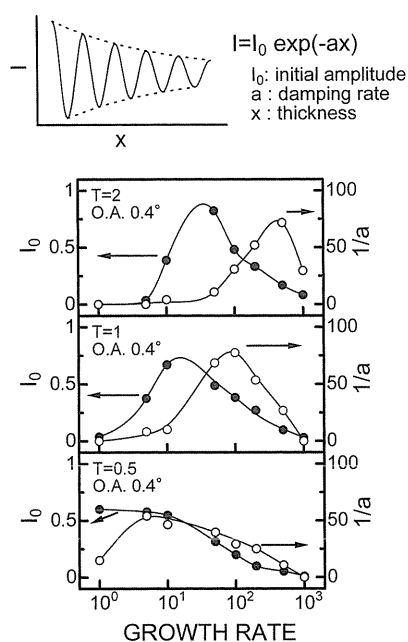


Figure 17. Initial amplitude (open circles) and damping rate (close circles) of simulated UPS oscillations as a function of growth rate. The off angle of the surface is fixed.

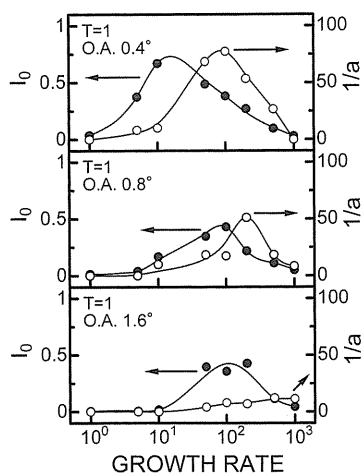


Figure 18. Initial amplitude (open circles) and damping rate (close circles) of simulated UPS oscillations as a function of growth rate. The T is fixed.

させることが可能である。様々な条件下での実験と数値計算をあわせた解析が、表面反応素過程に関する研究に有効な手段として期待される。

5. 今後の展望

UPS 振動の発現に必要な条件は①2次元島成長、②2つ以上の異なる電子状態を持つ表面の出現、である。したがってこの条件を満たせば Si(100) 上の成長に限らず、放射光を用いなくても UPS 振動が発現すると考えられる。

また UPS スペクトル自体、表面電子状態の情報を直接的に含んでいるわけで、RHEED や RDS にはない発展性が期待される。振動現象の有無による表面準位の同定なども一つの可能性である。しかし UPS は励起源の強度、検出効率、励起確率等の違いにより RHEED や RDS に比べその強度が弱い。通常のスเปクトル測定では繰り返し走査すれば良いが、UPS 振動では成長中にリアルタイムで計測するので貯め込みができない。したがって成長速度が大きな場合には時間間隔を長く取れないので十分な S/N を持つ振動が得られ難い。この問題のため UPS 振動の応用面を考える上で成長中の UPS 強度を如何に強くするかが重要である。最後に、UPS 振動の大強度化のため考えられる改良点を挙げる。

- ① 励起光の高輝度化：高輝度放射光を用いることにより可能である。
- ② 光電子検出の高効率化：必ずしも高エネルギー分解能や高角度分解能の電子アナライザーは必要としない。UPS の強度差をうまく取り込むアナライザーを設計する必要がある。
- ③ 測定条件の最適化：電子状態を詳細に調べ、強度差が最も強く生ずる励起光エネルギー、光電子のエネルギーや検出角度等を最適化する。

謝辞

ここに紹介した研究は東北大学電気通信研究所の末光眞希助教授、庭野道夫教授、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の加藤博雄助手（現弘前大学理工学部助教授）の各氏との共同研究によるものです。また一部の実験を東北大学科学計測研究所の虻川匡司助手、河野省三教授の各氏にご協力頂きましたことをここに感謝いたします。RHEED 振動およびシミュレーションの結果は東北大学電気通信研究所大学院生の入町秀樹氏（現岩手県立産業技術短期大学校）の修士論文によるものです。実際の実験では三菱重工業基盤研究所の坂本仁志、東北大学電気通信研究大学院生の堀江哲弘（現三菱重工）、竹川陽一（現東芝）、庄子大生の各氏による協力のもとで行われました。ここに深く感謝いたします。研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助を受け、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設（現高エネルギー加速器機構物質構造科学研究所放射光研究施設）での共同利用実験は課題番号91-279, 92G293, 94G366のもとで行われた。

参考文献

- 1) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson: Surf. Sci. **103**, L90 (1981).
- 2) T. Sakamoto and G. Hashiguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L78 (1986).
- 3) T. Sakamoto, T. Kawamura and G. Hashiguchi: Appl. Phys. Lett. **48**, 1612 (1986).
- 4) A. R. Turner, M. E. Pemble, J. M. Fernandez, B. A. Joyce,

- J. Zhang and A. G. Taylor: Phys. Rev. Lett. **74**, 3213 (1995).
- 5) Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Horie, M. Niwano, N. Miyamoto, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori and H. Kato: Appl. Phys. Lett. **64**, 2013 (1994).
 - 6) J. N. Eckstein, C. Webb, S.-L. Weng and K. A. Bertness: Appl. Phys. Lett. **51**, 1833 (1987).
 - 7) Y. Enta, T. Horie, N. Miyamoto, Y. Takakuwa, H. Sakamoto and H. Kato: Surf. Sci. **313**, L797 (1994).
 - 8) Y. Enta, N. Miyamoto, Y. Takakuwa and H. Kato: Appl. Surf. Sci. **82/83**, 327 (1994).
 - 9) Y. Enta, Y. Takegawa, D. Shoji, M. Suemitsu, Y. Takakuwa, H. Kato and N. Miyamoto: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 173 (1996).
 - 10) Y. Enta, H. Irimachi, M. Suemitsu and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol. **A15**, 911 (1997).
 - 11) 高桑雄二, 宮本信雄: 放射光 **7**, 215 (1994).
 - 12) Y. Takakuwa, Y. Enta and N. Miyamoto: Optoelectron. Devices Technol. **11**, 3 (1996).
 - 13) D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
 - 14) R. Kaplan, Surf. Sci. **93**, 145 (1980).
 - 15) F. K. Men, W. E. Packard and M. B. Webb: Phys. Rev. Lett. **61**, 2469 (1988).
 - 16) W. E. Packard, N. Dai, J. D. Dow, R. C. Jaklevic, W. J. Kaiser and S. L. Tang: J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 3512 (1990).
 - 17) B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb and M. G. Lagally: J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 210 (1990).
 - 18) A. V. Latyshev, A. B. Krasil'nikov, A. L. Aseev and S. I. Steinin: JETP Lett. **48**, 526 (1988).
 - 19) Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono: Phys. Rev. **B39**, 5524 (1989).
 - 20) J. Hermanson: Solid State Commun. **22**, 9 (1977).
 - 21) L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg and G. V. Hansson: Phys. Rev. **B38**, 13490 (1988).
 - 22) G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg: Surf. Sci. Rep. **9**, 197 (1988).
 - 23) Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono and T. Sakamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 657 (1990).
 - 24) F. J. Himpsel and D. E. Eastman: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
 - 25) Z. Zhu, N. Shima and M. Tsukada: Phys. Rev. **B40**, 11868 (1989).
 - 26) Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono: Phys. Rev. Lett. **65**, 2704 (1990).
 - 27) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima: Appl. Phys. Lett. **47**, 617 (1985).
 - 28) N. Ohtani, S. M. Mokler, J. Zhang and B. A. Joyce: Appl. Phys. Lett. **61**, 1399 (1992).
 - 29) Y.-W. Mo and M. G. Lagally: Surf. Sci. **248**, 313 (1991).
 - 30) T. Doi and M. Ichikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3637 (1995).
 - 31) S. A. Barnett and A. Rockett: Surf. Sci. **198**, 133 (1988).
 - 32) T. Kawamura and P. A. Maksym: Surf. Sci. **242**, 143 (1991).
 - 33) Z. Zhang, Y. Lu and H. Metiu: Surf. Sci. **248**, L250 (1991).
 - 34) S. Clarke, M. R. Wilby and D. D. Vvedensky: Surf. Sci. **255**, 91 (1991).
 - 35) C. P. Toh and C. K. Ong: Phys. Rev. **B45**, 11120 (1992).
 - 36) A. Rockett: Surf. Sci. **312**, 201 (1994).
 - 37) R. L. Schwoebel: J. Appl. Phys. **40**, 614 (1969).

きいワード

Si₂H₆-GSMBE の成長速度

ジシランガスを用いてシリコンを MBE 成長させた時, その成長速度は基板温度の違いで低温領域と高温領域に分けられる。低温領域は水素脱離律速であり, 成長速度は温度に対し指数関数的に増大する。これはジシランから解離吸着した水素が成長活性点であるダングリングボンドを終端するため, 成長速度を増すためには表面水素の熱脱離過程が必要だからである。高温領域はガス供給律速であり, 成長速度は基板温度にほとんど依存しない。ジシラン圧力が増せば, 当然成長速度も増大するが, ガス圧に対して成長速度がどのような関数で変化するかは成長条件で異なり, 必ずしも明確になっていない。

Si(100)表面再配列

Si(100)表面では隣り合うシリコン原子同士が接近して対をつくるダイマーを形成する。詳細な研究では2つの原子が対称に変位せず非対称なバックルダイマーとなっている。このバックルダイマーの並び方により, Si(100)面では幾つかの表面再配列が生ずる。磁性体のイジングモデル(Ising model)にたとえて, 強磁性に並んだ2×1構造と反

強磁性に並んだc(4×2)構造が存在し, 室温では2×1構造は常磁性体のようなランダム構造とも考えられている。実際, 基板冷却による可逆的な2×1-c(4×2)相転移が観察されている。

シングルドメイン表面

シングルドメイン表面の作成は試料に直流通電し1000°Cほどでアニールすることにより可能である。2×1表面と1×2表面のどちらが現われるかは, 表面ステップに対する直流電流の向きで決まる。これは表面エレクトロマイグレーションの効果で, テラス上の孤立原子がダイマー列に平行に移動するか垂直に移動するかで, その速度が異なるためである。孤立原子は電流と同じ向きに移動し, ダイマー列に平行に移動する2×1テラス上ではその速度が大きい。したがって電流が表面ステップに対し駆け降りる方向では2×1テラス端に多くの孤立原子が吸収され2×1テラスが発達する。逆に電流が表面ステップに対し駆け上がる方向では, 1×2テラス端に多くの孤立原子が吸収され1×2テラスが発達する。